

PAT-NO: JP359152913A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59152913 A

TITLE: SURFACE MODIFICATION OF POLYMERIC MATERIAL

PUBN-DATE: August 31, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME COUNTRY

IKADA, YOSHITO

IWATA, HIROO

SUZUKI, MASAKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY

IKADA YOSHITO N/A

APPL-NO: JP58027282

APPL-DATE: February 21, 1983

INT-CL (IPC): C08F291/00, C08F002/52, C08J007/16

US-CL-CURRENT: 427/488

ABSTRACT:

PURPOSE: To modify the surface of a polymeric material so as to enable the control of the degree of grafting, without causing damage to substrate, by treating the surface of the polymeric material with corona discharge in open atmosphere, and carrying out the graft polymerization of a radically polymerizable monomer to the surface.

CONSTITUTION: The surface of a polymeric material (e.g. polyethylene, nylon 6, etc.) is treated with corona discharge in open atmosphere to impose energy of 0.1m-Joule/cm<sup>2</sup>~100 Joule/cm<sup>2</sup> preferably for 0.01~10min, and is made to contact with one or more radically polymerizable monomers (e.g. styrene, acrylamide, etc.) in the form of vapor or solution. The monomers are grafted to the surface of the polymeric material e.g. by thermal polymerization, redox reaction, etc. to achieve the objective modification of the surface of the polymeric material.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭59-152913

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 291/00  
2/52  
C 08 J 7/16

識別記号  
7167-4 J  
7102-4 J  
7446-4 F

⑯ 公開 昭和59年(1984)8月31日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑯ 高分子材料表面改質法

宇治市木幡内畠34-6

⑯ 特 願 昭58-27282

京都市伏見区桃山南大島町1-4

⑯ 出 願 昭58(1983)2月21日

⑯ 発明者 稲義人

宇治市五ヶ庄広岡谷二番地182

宇治市五ヶ庄広岡谷二番地182

⑯ 発明者 岩田博夫

⑯ 代理人 弁理士 谷山輝雄 外3名

明細書

3項のいずれかに記載の高分子材料表面改質法。

1. 発明の名称

高分子材料表面改質法

2. 特許請求の範囲

1 高分子材料表面にあらかじめ大気中にてコロナ放電により0.1ミリジュール/cmないし100ジュール/cmのエネルギーを印加し、この後1種又は2種以上のラジカル重合可能な単體を接觸させて前記高分子材料表面にグラフト重合することを特徴とする高分子材料表面改質法。

2 コロナ放電処理時間が0.01秒ないし10分以内である特許請求の範囲第1項記載の高分子材料表面改質法。

3 コロナ放電に交流電源を用いる特許請求の範囲第1項または第2項記載の高分子材料表面改質法。

4 グラフト重合反応が熱重合またはレドックス反応である特許請求の範囲第1項ないし第

5 高分子材料表面に、その単位表面積1cm当たり0.5μmないし150μmの単體を均一にグラフト重合させ、かつそのグラフト重合層の厚さが0.1μmないし3μmである特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の高分子材料表面改質法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、高分子材料表面をあらかじめ大気中にてコロナ放電処理した後、ラジカル重合性単量体を該高分子材料表面にグラフト重合させることによつて高分子材料表面を改質する方法に関するものである。

一般に高分子材料の表面性状は、しばしば材料特性に決定的な役割を果す場合がある。例えば、接着性、印刷適性、擦傷性、帶電性、防纏性、防汚性、水濡れ性、撥水性、生体親和性などは、材料のバルクの性質ではなく、その表面の性質によつて大きく左右されるからである。ところで成形直後の高分子材料は、その目的とする表面物性に合致した表面性状を具備していないことが多い。従つて帶電防止剤の練り込みのような場合を除いては、成形後に表面を改質することが一般的に行なわれる。

現在の表面改質技術においてはそれぞれの目

(3)

面に極性基が導入されても、表面処理物を空気中に放電しておくと表面処理効果が消滅する場合がある。また各種化合物の表面塗布法では、これらの塗布すべき化合物と高分子材料との親和性が低い場合、両者が十分に接合しないという欠点を有している。

また高分子材料の表面を改質する他の方法として表面グラフト重合法が知られており、この表面グラフト重合法としては、すでに多くの方法が提案されている。これらは一般的には三種類の方法に分類することができる。その一番目の方法は、グラフト重合しようとする単量体の存在下で高分子材料表面に重合開始点である遊離ラジカルを作り、そこから単量体を重合する同時重合法。二番目の方法は、あらかじめ高分子材料表面にラジカルを生成させておき、それを失活させないで後から単量体を接触させてグラフト重合する後重合法。三番目の方法は、重合開始潜在能のあるペルオキシドを高分子材料表面に予め作つておき、その後単量体と接触さ

(5)

的に而して異なる改質法が採用されている。例えば、接着性、強度性、印刷適性などの改質のためには、表面に極性基を導入するとともに接触表面積を増大する目的で酸処理、コロナ放電処理、イオンスパッタリング、低圧グロー放電処理などが採用され、擦傷性改質のためには表面に架橋結合を導入して表面硬度を高めている。また、帶電性や防纏性の改質のためには界面活性剤とか親水性高分子の表面塗布が實用され、生体親和性は、親水性モノマーの表面グラフト重合によつて付与する試みがなされている。

しかしながら、これらの方法は、既定された条件においてのみ有効であり、高分子材料の優れた諸性質を損うことなしに表面改質を遂げ得る点で必ずしも満足すべきものでないのが現状である。例えば酸処理、コロナ放電処理、イオンスパッタリング、低圧グロー放電処理の諸方法ではその効果と処理費用の点で工業的利用が制約されることが多く、かつ高分子材料自体への悪影響が大きいばかりでなく、高分子材料表

(4)

せてから前記ペルオキシドを分解してラジカルを発生させ重合するペルオキシド法である。

上記の三方法中において、高分子材料表面にラジカルあるいはペルオキシドを作りだす手段として現在知られているのは、(1)電子線とかカソマー線などの高エネルギー放射線照射、(2)紫外線などの光照射、(3)低温プラズマ放電処理、(4)オゾン処理、(5)過酸化ベンゾイルのようなラジカル重合開始剤の添加、(6)コロナ放電処理などである。これらの方法は、それぞれ長所と短所をもつているが、ここで各方法の代表的な短所のみをあげると、(1)では照射装置に莫大な費用を要する。(2)では同時重合法以外は困難である。(3)ではプラズマ装置内に安定なプラズマ状態を確保するため減圧気密装置が必要である。(4)ではオゾンという有毒気体を使用する上に、材料表面が酸化されるため特別の考慮を払わねばならない。(5)ではグラフト重合の効率は一般に低い。

(6)のコロナ放電処理は、常圧の大気中で単純

(6)

な装置によつて容易に高分子材料の表面処理が可能であり、特公昭46-13640号公報やサカタらのジャーナル「オブ・ア・ライド・ポリマー・サイエンス」20巻、573頁、1976年などで知られている。しかしながら従来の(4)に関する方法は比較的激しい火花放電であり、局部放電により基材に損傷を与え、ピンホールが生じることや、各種ガスを用いるため特別の装置を必要としており、また放電処理条件が低電圧領域ではグラフト重合効率がほとんど0%に近いなど、工業的にも多くの問題点を有していた。

本発明者らは、上記のような実情に鑑み、上記短所を含まず、そしていずれの高分子材料にも適用できる汎用表面改質法の開発を目的として鋭意研究を重ねた結果、高分子材料表面に何ら損傷を与えることなく、グラフト率の調節が可能な本発明を完成するに至つた。すなわち本発明は、大気中において高分子材料表面に特定条件でコロナ放電処理をほどこすことにより高

(7)

は側鎖に生成しうるものが用いられる。

高分子材料としては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、あるいはその完全もしくは部分ケン化物、ポリブロビレン、ポリブロビレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレンなどのいわゆるビニル重合体、あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12などのいわゆる重縮合体、ポリウレタンなどの重付加体、セルロース及び羊毛などの天然高分子などが挙げられる。

高分子材料の形態は、シート状特にフィルム状が一般的にいつて最も適しているが、繊維状、板状、円筒状、ブロック状などいかなる形態のものであつてもさしつかえない。コロナ処理対象物がフィルム状の場合、未延伸フィルム、二軸延伸フィルムなどあらゆる延伸配向状態のフ

(9)

分子材料にベルオキシドを作り、そのベルオキシドを重合開始基として単量体を表面にグラフト重合することによつて好適に高分子材料表面を改質することにあり、このことによりコロナ放電処理時間を規定することによりグラフト率を調節することを可能ならしめ、さらには均一なグラフト層を高分子材料表面のみに局限させることを可能ならしめることを特徴とするものである。

而して前記目的を達成するための本発明の要旨とするところは、高分子材料表面にあらかじめ大気中にコロナ放電により0.1ミリジュール/cm<sup>2</sup>ないし100ジュール/cm<sup>2</sup>のエネルギーを印加し、この後1種又は2種以上のラジカル重合可能な単量体を接触させて前記高分子材料表面にグラフト重合することを特徴とする高分子材料表面改質法にある。

本発明でいう高分子材料としては、大気中においてコロナ放電処理によりグラフト重合開始可能なベルオキシドを高分子材料の主鎖もしく

(8)

イルムに適用できる。

本発明でいう「コロナ放電処理」とは、約100mPaから約3気圧(通常は大気圧)の圧力を有する空気中に一対の電極を配し、両電極間に高電圧を印加することにより生じるいわゆる「コロナ」に処理対象物としての高分子材料を接触せしめるような処理方法を意味し、さらには処理対象物としての高分子材料の両面を薄いガラス板のような絶縁物で被覆した形態で両電極間に挿入する方法を用いる。これは従来法である電極の片方のみをガラス板や他の絶縁物で被覆したコロナ処理法によるものであつてもさしつかえない。電極については、板状、針状、棒状、ワイヤ状、ナイフ状など任意の形態を用いることができる。両電極間に印加する電圧の波高値は2kVないし30kVが処理効率などの点で好適であり、また交流電源が好適である。本発明においては与えるべき電気エネルギー(以下供給エネルギーという)の大きさが特に重要である。

(10)

すなわち供給エネルギーは、処理対象物としての高分子材料の表面積 1 cm<sup>2</sup>当たり 0.1 ミリジュールないし 100 ジュールの範囲にとどめる。この供給エネルギー量は装置あるいは時間によつてコントロールできるが、コロナ放電による供給エネルギー量が小さすぎるとコロナ放電処理の効果が十分発現せず、大きすぎる場合には高分子材料の表面が粗くなり、またフィルムの場合等では高分子材料の機械的性質が劣化し、グラフト重合量も低下する結果となるからである。

なお、本発明の場合、処理対象物である高分子材料の種類によつて同一グラフト重合量を得るためのコロナ放電処理時間は一般に異なるが、0.01 秒以上 10 分以内の範囲で選択される。

以上述べた本発明の特徴的なことの一つは、グラフト重合量が必ずしもコロナ放電処理時間に比例して単純に増加するものではないという新しい知見に基づいていることである。これは従来法（ケミカルアブストラクト、96 卷、

02

るが、通常は 0.1 %～20 %で十分である。ここでいう単量体溶液とは単量体自体あるいは 1 種以上の単量体を相互に溶解あるいは混合した単量体を溶媒へ溶解あるいは混合させたものである。

溶媒は グラフト重合を高分子材料の表面に局限させるという意味で選択される場合があり、単量体が高分子材料の内部にまで強く浸透するならばそれを防止するために高分子材料の非膨潤剤となるものを用いる。具体的にはポリエチレンなどに対する水が望ましく、セルロースなどに対するトルエンなどが望ましい。

高分子材料と単量体を反応させる装置内は酸素を排除したほうが望ましく、装置内の大気および単量体溶液中の溶解酸素は N<sub>2</sub> ガスあるいは他の不活性ガスで置換または減圧などして酸素を排除したほうがよい。

グラフト重合を開始するためには、該高分子材料上のペルオキシドを分解してラジカルを発生させる方法がとられる。ラジカルの発生のた

03

143800 日、1982 年)ではコロナ放電処理によるポリブロビレンへのアクリロニトリルなどのグラフト重合において、グラフト量はコロナ放電処理時間が長くなるほど単調に増加するとしている結果とは異なるものであり、本発明のコロナ放電処理および表面グラフト重合が従来法とは全く異質であることを示すものである。

本発明によればコロナ処理後の高分子材料は常温の空气中で長時間にわたつて保存することが可能であり、工業的にその有用性極めて大である。

このようにして処理された該高分子材料は、次にラジカル重合可能な 1 種または 2 種以上の単量体蒸気もしくは単量体溶液にふれさせる。該高分子材料を単量体溶液にふれさせる方法は特に限定されるものではなく、例えば該高分子材料を単量体溶液に浸漬する方法、単量体溶液を該高分子材料表面に塗布する方法などが採用される。単量体溶液の単量体の濃度は任意であ

04

めには加熱によつて分解してもよく、また第 1 鉄塩とか第 1 銅塩を添加してレドックス反応により分解して発生させることも可能である。

グラフト重合の温度は単量体の種類やラジカルの発生方法によつても異なるが、加熱開始法では 40 ℃～80 ℃で行なうことが好ましく、レドックス開始法では 10 ℃～60 ℃で行なうことが好ましい。

本発明で用いるラジカル重合可能な単量体は目的用途に適した単量体が選択され、特に限定されるものではない。ここでいうラジカル重合可能な単量体とは炭素一炭素 2 重結合を有する化合物で連鎖機構でラジカルを生長末端として重合する単量体である。例えば、ステレン、バラステレンスルホン酸ソーダーなどのステレン化合物、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチルなどのマレイン酸化合物、イタコン酸、イタコン酸ジメチルなどのイタコン酸化合物、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルブロバンスルホン酸などのアクリルアミド化合物、

04

アクリル酸、メチルアクリレートなどのアクリル酸化合物、メタクリル酸メチル、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのメタクリル酸化合物、ジアリルアミン、アリルアルコールなどのアリル化合物、2-ビニルピリシン、N-ビニル-2ビロリドン、酢酸ビニルなどのビニル化合物などが挙げられる。

本発明においては、目的用途に応じて重合連鎖調整剤を使用することも可能である。

本発明の方法によれば、高分子材料表面にその単體が均一にグラフト重合され、しかもそのグラフト層の厚さは0.1μmから3μmの範囲であつて、表面改質という目的に合致するものであつた。

次に本発明の利点について列記する。

(1) 本発明の方法によると、従来のコロナ放電によるグラフト重合法に比べ、高分子材料になんらの損傷を与えることなく、優れた表面特性

09

本発明により、例えば疎水性フィルム表面の水濡れ性が改良されたり、あるいは表面導電性を付与することによって漏電防止等が可能となる。

以下、実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

高密度ポリエチレンフィルム(厚さ約5.0μm)片を、メタノールを用いソックスレー抽出器により20時間洗浄し、その後真空で5時間乾燥し試料とした。

次いでこれらの試料片をコロナ放電装置(金属電極面積7.5cm×7.5cm、電極間距離5.35mm、両電極間に厚さ2mmのソーダガラス板を2枚挿入、周波数60Hz)の両ソーダガラス板内に挿入し、常圧の空気中にて、電圧15kV、電流1.3mAの条件下でそれぞれの試料片を7.5秒、15秒、30秒、1分、2分、3分、4分、5分、7.5分コロナ放電処理した。供給エネルギーは各々0.9ジュール/cm、1.8ジュール/cm、3.6ジュール/cm、7.2ジュール/cm、

09

を有する均一な改質層が得られる。しかもこの改質層は一定の放電条件下でコロナ放電処理時間を調節することにより自由にその量を制御することができる。

(2) 従来のコロナ放電によるグラフト重合法では、コロナ放電処理時ににおいて空気等を用いると激しい反応が生起し、従つてH<sub>2</sub>ガスやアルゴンガスなどの特殊な気体を使用する必要があり、装置系全体が高価になる欠点があつたが、本発明では処理条件が温和なため大気を使用することが可能になり、放電処理装置自体が極めて安価にできる。また処理操作も容易になり、処理費用も安価となる。

(3) 本発明によつて高分子材料に生成されたペルオキシドは該高分子材料を常圧以下の大気中に長時間放置しても失活せずグラフト重合の開始点となる。これはあらかじめコロナ放電処理を行つた高分子材料を、必要な時点でグラフト重合することを可能とし、生産管理上の利点は極めて大きい。

09

1.4.4 ジュール/cm、21.6 ジュール/cm、28.8 ジュール/cm、36 ジュール/cm、54 ジュール/cmである。コロナ放電処理後、直ちに10重量%のアクリルアミド水溶液に該処理試料片を浸漬し、反応装置内をN<sub>2</sub>ガスにて置換後、50℃にて1時間グラフト重合を行つた。重合終了後、反応生成物を反応装置内よりとり出し、グラフト化試料片に付着していると思われるホモ重合体を80℃にて熱水抽出および超音波洗浄を行なつて除去した後乾燥した。

アクリルアミドのグラフト量は、グラフト化試料を2.5Nの塩酸中に浸漬加熱し、グラフト重合したポリアクリルアミドを加水分解した後の分解液中VCニンヒドリンを加えて発色させ、比色定量して算出した。

グラフト化試料については、水に対する接触角をセサイル・ドロップ法により測定した。グラフト化試料のグラフト層の厚さについては、グラフト化試料を1N NaOH中で70℃にて15分間加水分解したものと1%オラミン-0を用

09

いて染色し、グラフト化試料断面を蛍光顕微鏡にて観察して求めた。結果を第1表に示す。

第1表

供給エネルギー量 ミリジュール/cm <sup>2</sup>	コロナ放電 処理時間	グラフト量 (μg/cm <sup>2</sup> )	接触角	染色層の 厚さ(μm)
0.9	7.5秒	4.5	—	—
1.8	1.5秒	10.0	—	—
3.6	3.0秒	12.2	—	—
7.2	1分	15.0	21°	2
14.4	2分	10.5	—	—
21.6	3分	10.0	—	—
28.8	4分	7.0	—	—
36	5分	5.0	—	1.3
54	7.5分	3.3	—	—

本発明法によるグラフト重合では、第1表が示すように、コロナ放電処理時間が長いほどグラフト量が高くなるというのではなく、あまりにも処理時間が長くなると逆にグラフト量は低

49

リジュール/cm<sup>2</sup>、7.5ミリジュール/cm<sup>2</sup>、15.0ミリジュール/cm<sup>2</sup>、75.0ミリジュール/cm<sup>2</sup>、1.5ジュール/cm<sup>2</sup>、2.25ジュール/cm<sup>2</sup>とした以外はすべて実施例1の方法に従つて実施した。得られたグラフト量(μg/cm<sup>2</sup>)とコロナ放電処理時間の相関性およびグラフト化試料の水に対する接触角、グラフト染色層の厚みを第2表に示した。

第2表

供給エネルギー量 ミリジュール/cm <sup>2</sup>	コロナ放電 処理時間	グラフト量 (μg/cm <sup>2</sup> )	接触角	染色層の 厚さ(μm)
2.5ミリジュール/cm <sup>2</sup>	5秒	3.0	—	—
7.5 "	1.5秒	5.0	—	—
15.0 "	3.0秒	6.5	27°	1
75.0 "	2.5分	10.0	—	—
1.5 ジュール/cm <sup>2</sup>	5分	7.2	—	—
2.25 "	7.5分	3.0	—	—

第2表に示したように、本発明による方法で

50

下している。例えば、グラフト量を100μgから150μgの範囲に保つには、処理時間は約1.5秒以上、約3分以下でなければならない。

1分間コロナ放電処理したものにつき、グラフト化試料は水に対する接触角が21°であり、コロナ放電処理のみを施した未グラフト試料の水に対する接触角43°に比して水濡れ性が非常にすぐれていた。第1図はグラフト化試料を染色した試料断面の蛍光顕微鏡写真を示すものであるが、本発明による試料は数μmの染色層がポリエチレンの表面に均一に局限されていることが判明した。本発明法によるコロナ放電処理ポリエチレンフィルムは重畳変化も光学顕微鏡観察による表面粗化もほとんどみられなかつた。

## 実施例2

高密度ポリエチレンフィルム(厚さ約50μm)片をコロナ放電処理装置にて電圧5KV、電流0.2mAの条件下で、それぞれの試料片を5秒、1.5秒、3.0秒、2.5分、5分、7.5分、コロナ放電処理し、供給エネルギー量は各々2.5ミ

51

は、コロナ放電処理時間が5秒から7.5分の間で、得られるグラフト量は3.0μg/cm<sup>2</sup>から10.0μg/cm<sup>2</sup>となるが、この処理条件下では100μgのグラフト量を得るには処理時間を7.5分付近に限定しなければならず、コロナ放電処理時間とグラフト量との間に特異な相関性のあることがわかる。

## 比較例1

高密度ポリエチレンフィルム(厚さ約50μm)片をコロナ放電処理することなく、他の条件はすべて実施例1に従つてグラフト重合を実施した。得られたグラフト量は0μg/cm<sup>2</sup>であつた。

## 実施例3

市販ポリプロピレンフィルム(厚さ約10μm)片を電圧5KV、電流0.2mAの条件下にて、それぞれ1分、2分、4分、5分、7.5分コロナ放電処理し、供給エネルギー量を各々300ミリジュール/cm<sup>2</sup>、600ミリジュール/cm<sup>2</sup>、1.2ジュール/cm<sup>2</sup>、1.5ジュール/cm<sup>2</sup>、2.25ジュール/cm<sup>2</sup>とした以外はすべて実施例1の条件下

52

にて実施した。得られたグラフト量とコロナ放電処理時間の結果及びグラフト化試料の水に対する接触角、グラフト染色層の厚みを第3表に示す。

第3表

供給エネルギー量	コロナ放電処理時間	グラフト量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}$ )	接触角	染色層の厚さ
300ミリジュール/cm	1分	2.2	—	—
600 "	2分	1.5	—	—
1.2 ジュール/cm	4分	3.5	25°	1.1
1.5 "	5分	3.3	—	—
2.25 "	7.5分	2.5	—	—

第3表から、本発明法によれば、コロナ放電処理時間が1分から7.5分の範囲でグラフト量は $1.5 \mu\text{g}/\text{cm}$ から $3.5 \mu\text{g}/\text{cm}$ になることが確認され、処理時間とグラフト量には一定の相関性があつた。

## 比較例2

4

型)、4フッ化エチレン6フッ化プロピレン共重合体(ネオフロンフィルム、ダイキン工業社製)を電圧1.5KV、電流1.3mAの条件下で1分間放電処理する以外はすべて実施例1の方法に従つて重合した。

グラフト量の定量は、グラフト化試料をNaOHで加水分解後、0.25%トルイジンブルーOを用いて染色した試料の染色度により、640nmの特性吸収から求めた。得られたグラフト量を第4表に示した。本発明法によれば、いずれの高分子材料に対してもグラフト重合が起つてゐる事が確認された。

第4表

各種フィルム名	グラフト量( $\mu\text{g}/\text{cm}$ )
エチレン-ビニルアルコール共重合体	13.0
ポリ塩化ビニル	1.03
ポリウレタン	2.1
4フッ化エチレン6フッ化プロピレン共重合体	3

4

ポリプロピレンフィルム(厚さ約10 $\mu\text{m}$ )片をコロナ放電処理することなく、他の条件はすべて実施例1に従つてグラフト重合したところ得られたグラフト量は0 $\mu\text{g}/\text{cm}$ であつた。

## 比較例3

ポリプロピレンフィルム(厚さ約10 $\mu\text{m}$ )片を、電圧1.5KV、電流1.3mAの条件下で1.5分コロナ放電処理(供給エネルギー量108ジュール/cm)する以外はすべて実施例1の方法に従つて重合した。重合終了後、反応生成物を反応装置よりとり出し、グラフト化試料片に付着しているホモ重合体を80°Cの水にて抽出した。得られたグラフト量は5 $\mu\text{g}/\text{cm}$ であつたが、ポリプロピレンフィルム片の表面荒れははげしかつた。

## 実施例4

種々の市販高分子フィルム(エチレン-ビニルアルコール共重合体(クラレ製、ポリビニルアルコール含量67%)、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、(日本エラストラン製、エーテル

4

## 実施例5

高密度ポリエチレンフィルム(厚さ約50 $\mu\text{m}$ )片のコロナ放電処理時間を1分と一定にし、かつ酸処理フィルムを室温下のデシケータ中(内部は乾燥空気)にて2時間放置後グラフト重合に供する以外はすべて実施例1と同一条件で反応を実施した。得られたグラフト量は90 $\mu\text{g}/\text{cm}$ であつた。

## 実施例6

実施例1におけるコロナ放電処理時間を1分とし、グラフト重合を種々の濃度( $5 \times 10^{-5}$ 、 $2 \times 10^{-4}$ 、 $5 \times 10^{-4}$ 、 $5 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-2}$ )の硫酸第1鉄を含む1.0重量%のアクリルアミド水溶液にて18°Cにて3時間行なう条件以外はすべて実施例1に従つて実施した。得られた結果は第5表である。

4

第5表

硫酸第1鉄 濃度(モル)	グラフト量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
$5 \times 10^{-5}$	6
$2 \times 10^{-4}$	7
$5 \times 10^{-4}$	12
$5 \times 10^{-3}$	10
$1 \times 10^{-2}$	5

硫酸第1鉄の濃度が  $5 \times 10^{-5}$  モル～ $1 \times 10^{-2}$  モルの範囲内でグラフト量は  $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ～ $12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  と得られ、かつ硫酸第1鉄の濃度とグラフト量に相関性があつた。

## 実施例7

アクリルアミド水溶液のかわりにステレンスルホン酸ナトリウム水溶液を用いること、ならびにコロナ放電処理時間を1分とする以外はすべて実施例1の方法に従つて実施した。得られたグラフト化試料のグラフト量の測定は、実施例1におけるニンヒドリン反応において、グラ

4

フト化試料を1N HClに室温下にて5分間浸漬してナトリウム塩を酸型に置換し、次いで28%アンモニア水に試料を浸漬してアンモニウム塩とした後、再び1N HClに5分間浸漬してアンモニアを塩化アンモニウムとして試料より遊離させ、このアンモニアを実施例1の方法により定量して求めた。得られたグラフト量は  $1.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  であり接触角は  $11^\circ$ 、染色層の厚みは  $0.5 \mu\text{m}$  であつた。

## 4. 図面の簡単な説明

図面は、図面に代る顕微鏡写真であり、本発明によりポリエチレンフィルムにアクリルアミドをグラフト重合したグラフト化試料(実施例1、コロナ放電処理時間5分)を染色処理した試料の落射顕微鏡写真である。なお、用いた螢光顕微鏡装置はオリンパスBH2-RFLで励起フィルターの位置はB、グイクロイツクミラーの位置はB、また対物レンズはUVFL40、接眼レンズはWHK10×120Lである。

4

## 手 続 補 正 書(方式)

昭和58年7月28日

特許庁長官若杉和夫 殿



## 1. 事件の表示

昭和58年特許願第27282号

## 2. 発明の名称

高分子材料表面改質法

## 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所(居所)

氏名(名称) 代 義人

## 4. 代理人

住所 東京都千代田区丸の内2丁目6番2号丸の内八重洲ビル330

氏名(3667) 谷山輝



## 5. 補正命令の日付

昭和58年5月3日

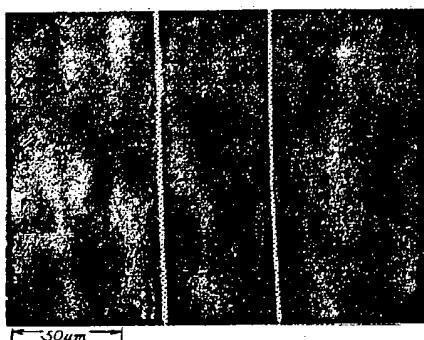
## 6. 補正により増加する発明の数

## 7. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

図面

## 8. 補正の内容 別紙のとおり



本願明細書及び図面中下記事項を補正いたします。

記

1. 第1図を本日提出の図面に訂正する。
2. 第28頁111～最下行に  
「図面は、図面に代る …… WHK 10×120L である。」とあるを次の如く訂正する。  
「図面は、顕微鏡写真に代る図面であり、本発明によりポリエチレンフィルムにアクリルアミドをグラフト重合したグラフト化試料(実施例1、コロナ放電処理時間5分)を染色処理した試料の落射螢光顕微鏡写真を図示したものである。なお、用いた螢光顕微鏡装置はオリンパスBH2-RFLで励起フィルターの位置はB、ダイクロイックミラーの位置はB、また対物レンズはUVFL 40、接眼レンズは WHK 10×120Lである。

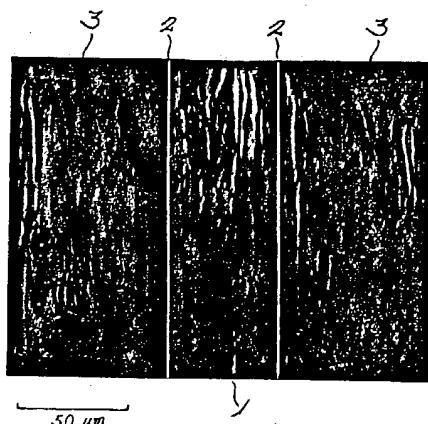
図中 1 … ポリエチレンフィルムの断面  
2 … ポリアクリルアミドグラフト層

(1)

(2)

代理人 谷山輝

輝



### 手 続 補 正 書

昭和58年6月28日

特許庁長官若杉和夫殿

謹

1. 事件の表示

昭和58年特許第27282号

2. 発明の名称

高分子材料表面改質法

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所(居所)

氏名(名称) 代人

義人

4. 代理人

住所 東京都千代田区九の内2丁目6番2号九の内八重洲ビル330

氏名 (3667) 谷山輝

輝

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

補 正 書

本願明細書中下記事項を補正いたします。

記

1. 第20頁9~10行目に

「螢光顕微鏡写真を示すものであるが、本発明  
による試料は数  $\mu m$  の染色層がボ」とあるを  
「螢光顕微鏡写真を図で示したものであるが、  
本発明による試料（ポリエチレンフィルム）  
は数  $\mu m$  の染色層（ポリアクリルアミドグラフ  
ト層2）がボ」と訂正する。

代理人 谷 山 雄 